

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Crystal Plaza 2
Washington, DC 20231
ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 10 December 1998 (10.12.98)	
International application No. PCT/EP98/02730	Applicant's or agent's file reference Le A 32 379-PC KM
International filing date (day/month/year) 11 May 1998 (11.05.98)	Priority date (day/month/year) 23 May 1997 (23.05.97)
Applicant ECKEL, Thomas et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
13 November 1998 (13.11.98)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

BEST AVAILABLE COPY

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer <p style="text-align: center;">Carine SEVILLANO</p> Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08K 5/49, C08L 69/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/53002 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. November 1998 (26.11.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/02730 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Mai 1998 (11.05.98) (30) Prioritätsdaten: 197 21 628.5 23. Mai 1997 (23.05.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstrasse 51, D-41540 Dormagen (DE). BÖDIGER, Michael [DE/DE]; Bahnhofstrasse 41, D-41539 Dormagen (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Strasse 41, D-51375 Leverkusen (DE). ALBERTS, Heinrich [DE/DE]; Schulstrasse 1a, D-51519 Odenthal (DE). HORN, Klaus [DE/DE]; Bahnhofstrasse 13, D-41539 Dormagen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESellschaft; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE MOULDING MATERIALS WHICH ARE DIMENSIONALLY STABLE AT HIGH TEMPERATURES AND HAVE HIGH FLOW LINE STRENGTH		
(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE HOCHWÄRMEFORMBESTÄNDIGE POLYCARBONAT-FORMMASSEN MIT HOHER FLIESSNAHTFESTIGKEIT		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^1-(\text{O})_n-\text{P}-(\text{O})_m-\text{R}^2 \\ \\ (\text{O})_m \\ \\ \text{R}^3 \end{array} \quad (\text{I})$ </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}^4-(\text{O})_n-\text{P}-\left[\text{O}-\text{X}-\text{O}-\text{P} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \\ \\ (\text{O})_n \\ \\ \text{R}^6 \end{array} \right]_N (\text{O})_n-\text{R}^7 \\ \\ (\text{O})_n \\ \\ \text{R}^5 \end{array} \quad (\text{II})$ </div> </div>		
(57) Abstract <p>The invention relates to flame-resistant thermoplastic moulding materials containing A) 70 to 98 parts by weight of an aromatic polycarbonate, B) 0.5 to 20 parts by weight of a graft polymer, C) 0.5 to 5 parts by weight of a mixture of C.1) 10 to 90 weight percent, in relation to C, of a monophosphoric compound of formula (I) and C.2) 90 to 10 weight percent, in relation to C, of a phosphorus compound of the formula (II), and D) 0.05 to 5 parts by weight of a fluorinated polyolefin having a mean particle diameter of between 0.05 and 1000 µm, a density of 1.2 to 2.3 g/m³ and a fluorine content of between 65 and 76 weight percent.</p>		
(57) Zusammenfassung <p>Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend A) 70 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats, B) 0,5 bis 20 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats, C) 0,5 bis 5 Gew.-Teile einer Mischung aus C.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C, einer Monophosphorverbindung der Formel (I), C.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf C, einer Phosphorverbindung der Formel (II), D) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 µm, einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/m³ und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.</p> <div style="text-align: center; font-size: 2em; margin-top: 20px;"> <i>Le A 323 79</i> </div>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss den PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

420 Rec'd PCT/PTO 17 NOV 1999

Flammwidrige hochwärmeformbeständige Polycarbonat-Formmassen mit hoher Fließnahtfestigkeit

5 Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Formmassen aus Polycarbonaten und Pfpfopolymerisaten, die durch eine wirksame Additiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer oligomeren Phosphorverbindung flammwidrig ausgerüstet sind. Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit, eine sehr hohe Fließnahtfestigkeit und exzellente Flammwidrigkeit aus.

10

EP-A 0 174 493 (US-P 4 983 658) beschreibt flammgeschützte, halogenhaltige Polymischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Pfpfocopolymer, Monophosphaten und einer speziellen Polytetrafluorethylen-Formulierung. Im Brandverhalten und mechanischen Werte-Niveau sind diese Mischungen zwar ausreichend,
15 allerdings können Defizite bei der Fließnahtfestigkeit sowie in der thermischen Beständigkeit auftreten.

20

In US-P 5 030 675 werden flammwidrige, thermoplastische Formmassen aus aromatischem Polycarbonat, ABS-Polymerisat, Polyalkylenterephthalat sowie Monophosphaten und fluorierten Polyolefinen als Flammenschutzadditive beschrieben. Der guten Spannungsrißbeständigkeit und Fließnahtfestigkeit stehen als Nachteile Defizite bei der Kerbschlagzähigkeit sowie ungenügende Thermostabilität bei hoher thermischer Belastung wie z.B. dem Verarbeitungsprozeß gegenüber. Ein weiterer Nachteil ist darin zu sehen, daß zur Erzielung eines wirksamen Flammschutzes relativ hohe Mengen Flammenschutzmittel benötigt werden, die die Wärmeformbeständigkeit stark erniedrigen.

25

Diphosphate sind als Flammenschutzadditive bekannt. In JA 59 202 240 wird die Herstellung eines solchen Produktes aus Phosphoroxichlorid, Diphenolen wie Hydrochinon oder Bisphenol A und Monophenolen wie Phenol oder Kresol beschrieben. Diese Diphosphate können in Polyamid oder Polycarbonat als Flammenschutzmittel eingesetzt werden.

30

In EP-A 0 363 608 (= US-P 5 204 394) werden Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat, styrolhaltigem Copolymer und Ppropfcopolymer sowie oligomeren Phosphaten als Flammenschutzadditive beschrieben. Diese Mischungen zeigen zwar eine gute Flammwidrigkeit und eine reduzierte Formenbelagsbildung, besitzen aber nicht die für viele Anwendungen geforderte hohe Fließnahtfestigkeit und Flamm-
5 Flammwirkung. Mit zunehmendem Molekulargewicht der oligomeren Phosphate nimmt die Wirksamkeit bezüglich Flammschutz ab.

In EP-A 0 640 655 werden Formmassen aus Polycarbonat, Styrol-Copolymerisat, ABS-Ppropfpolymerisaten und einer Kombination aus Monophosphaten und oligomeren Phosphaten als Flammenschutzmittel beschrieben. Als Nachteil ist auch hier die durch die Styrolcopolymerisate verursachte niedrige Fließnahtfestigkeit zu erwähnen.
10

Gemäß DE-A 195 47 013 besitzen Formmassen aus Polycarbonat, Ppropfpolymerisat und oligomeren Phosphaten als Flammenschutzmittel eine ausgezeichnete Flammwidrigkeit. Monophosphate sind in den erfindungsgemäßen Formmassen nicht enthalten.
15

In EP-A 0 731 140 werden Polymermischungen aus Polycarbonat, Ppropfpolymerisat und einer Kombination aus Monophosphaten und oligomeren Phosphaten als Flamm-
20 schutzmittel beschrieben. Diese Mischungen besitzen gute Flammwidrigkeit und gute thermische Stabilität. Nachteilig ist jedoch, daß zur Erzielung eines wirksamen Flammenschutzmittel (V-0 bei 1,6 mm Dicke gemäß UL 94 V) mindestens 5 Gew.-Teile der Phosphorverbindung benötigt werden, was negative Auswirkungen auf die Wärmeformbeständigkeit hat.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß halogenfreie Formmassen aus Polycarbonat, Ppropfpolymerisat und einer Flammschutzadditiv-Kombination aus einer Monophosphorverbindung und einer Phosphorverbindung eine sehr günstige Eigenschaftskombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit, gutem mechanischem
25 Niveau (Kerbschlagzähigkeit, Fließnahtfestigkeit) und exzellenter Flammwidrigkeit aufweisen.
30

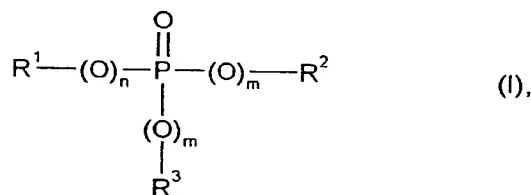
Gegenstand der Erfindung sind flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

5 A) 70 bis 98 Gew.-Teilen, vorzugsweise 75 bis 98 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 80 bis 98 Gew.-Teilen eines aromatischen Polycarbonats,

B) 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 12 Gew.-Teilen eines Ppropfpolymerisats,

10 C) 0,5 bis 5 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,5 bis 4 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-Teilen einer Mischung aus

15 C.1) 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, (bezogen auf die Gesamtmenge C) einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



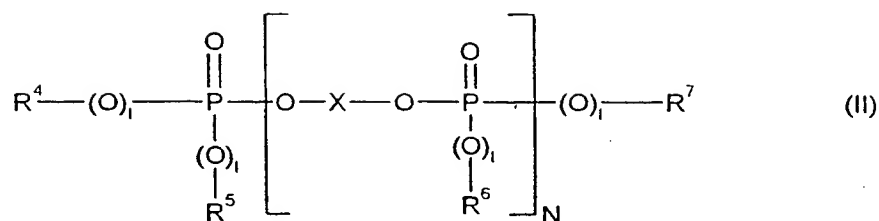
worin

20 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₂₀-Aryl oder C₇-C₁₂-Aralkyl,

m 0 oder 1 und

25 n 0 oder 1 bedeuten und

C.2) 90 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge C) einer Phosphorverbindung der Formel (II),

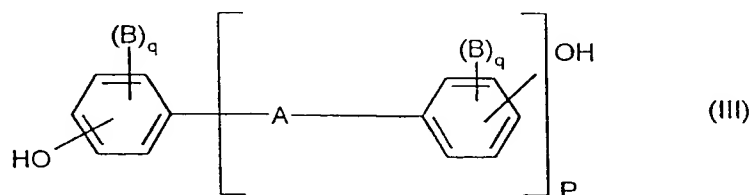


worin

- 5 R^4, R^5, R^6, R^7 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,
- l unabhängig voneinander 0 oder 1,
- 10 N 1 bis 5 und
- X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten,
- 15 D) 0,05 bis 5 Gew.-Teilen, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

20 Komponente A

Erfindungsgemäß geeignete, thermoplastische, aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A sind solche auf Basis der Diphenole der Formel (III),



worin

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -S- oder -SO₂-,

5

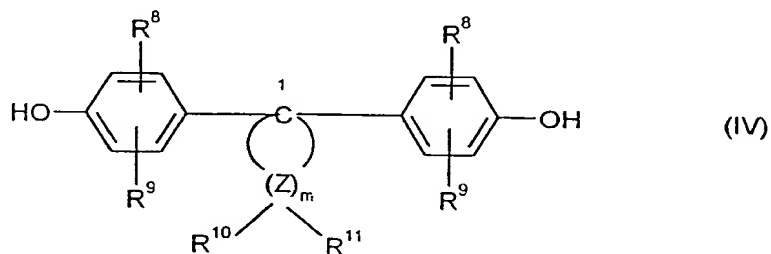
B unabhängig voneinander C₁-C₈-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₂-Aralkyl bedeutet,

q 0, 1 oder 2 und

10

p 1 oder 0 sind,

oder alkylsubstituierte Dihydroxyphenylcycloalkane der Formel (IV),



15

worin

R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, und C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-Alkyl, insbesondere Benzyl,

20

m eine ganze Zahl von 4, 5, 6 oder 7, bevorzugt 4 oder 5,

R¹⁰ und R¹¹ für jedes Z individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl

25

und

Z Kohlenstoff bedeuten, mit der Maßgabe, daß an mindestens einem Atom Z R^{10} und R^{11} gleichzeitig Alkyl bedeuten.

5 Geeignete Diphenole der Formel (III) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

Bevorzugte Diphenole der Formel (III) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2- und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan.

10

Bevorzugte Diphenole der Formel (IV) sind 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethyl-cyclopentan.

15

Erfindungsgemäß geeignete Polycarbonate sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate.

Komponente A kann auch eine Mischung der vorstehend definierten thermoplastischen Polycarbonate sein.

20

Polycarbonate können in bekannter Weise aus Diphenolen mit Phosgen nach dem Phasengrenzflächenverfahren oder mit Phosgen nach dem Verfahren in homogener Phase, dem sogenannten Pyridinverfahren, hergestellt werden, wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Ketten-
25 abbrechern eingestellt werden kann.

30

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-tert.-Butylphenol oder aber auch langkettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenol mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß deutscher Patentanmeldung P 3 506 472.2, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der jeweils eingesetzten Diphenole der Formeln (III) und/oder (IV).

5

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w , Gewichtsmittel, gemessen z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise 20 000 bis 80 000.

10

Die erfindungsgemäß geeigneten Polycarbonate A können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen Gruppen.

15

Bevorzugte Polycarbonate sind neben dem Bisphenol-A-Homopolycarbonat die Copolycarbonate von Bisphenol A mit bis zu 60 Mol-%, bezogen auf die Mol-Summen an Diphenolen, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

20

Die Polycarbonate A können teilweise oder vollständig durch aromatische Polyester-carbonate ersetzt werden.

25

In einer weiteren Ausführungsform kann das aromatische Polycarbonat A aus einem Gemisch von zwei oder mehr Polycarbonaten A.1 und A.2 mit gleicher oder verschiedener Struktur ersetzt werden, die unterschiedliche relative Lösungs-viskositäten haben. Vorzugsweise haben die Polycarbonate gleiche Strukturen.

30

Bezogen auf das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 beträgt der Gewichtsanteil A.1 5 bis 95, vorzugsweise 25 bis 75 Gew.-%, insbesondere 10 bis 35 Gew.-%, und der Gewichtsanteil A.2 95 bis 5, vorzugsweise 75 bis 25 Gew.-%, insbesondere 35 bis 10 Gew.-%.

Das Gemisch der Polycarbonate A.1 und A.2 zeichnet sich dadurch aus, daß die relative Lösungsviskosität von A.1 1,18 bis 1,24 beträgt, daß die relative Lösungsviskosität von A.2 1,24 bis 1,34 beträgt. Vorzugsweise ist die Differenz der relativen Lösungsviskositäten von A.1 und A.2 größer oder gleich 0,06, insbesondere größer oder gleich 0,09, d.h. relative Lösungsviskosität (A.2) - relative Lösungsviskosität (A.1) \geq 0,06, insbesondere \geq 0,09. Die relative Lösungsviskosität wird gemessen in CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei 25°C bei einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Einer der beiden Polycarbonat-Bestandteile A.1 oder A.2 im Gemisch kann ein recyciertes Polycarbonat sein. Unter recycisiertem Polycarbonat werden solche Produkte verstanden, die bereits einen Verarbeitungs- und Lebenszyklus hinter sich haben und durch spezielle Aufbereitungsverfahren von anhaftenden Verunreinigungen soweit befreit worden sind, so daß sie für weitere Anwendungen geeignet sind.

15 Komponente B

Die Pffropfpolymerisate B umfassen z.B. Pffropfpolymerisate mit kautschukelastischen Eigenschaften, die im wesentlichen aus mindestens 2 der folgenden Monomeren erhältlich sind: Chloropren, Butadien-1,3, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Ethylen, Propylen, Vinylacetat und (Meth-)Acrylsäureester mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkoholkomponente; also Polymerisate, wie sie z.B. in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Bd. 14/1, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 393-406 und in C.B. Bucknall, „Toughened Plastics“, Appl. Science Publishers, London 1977, beschrieben sind. Bevorzugte Polymerisate B sind partiell vernetzt und besitzen Gelgehalte von über 20 Gew.-%, vorzugsweise über 40 Gew.-%, insbesondere über 60 Gew.-%.

Bevorzugte Pffropfpolymerisate B umfassen Pffropfpolymerisate aus:

30 B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-Teile, einer Mischung aus

B.1.1) 50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, methyalkernsubstituiertem Styrol, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, oder Mischungen dieser Verbindungen und

5

B.1.2) 5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril C₁-C₈-Alkylmethacrylaten, insbesondere Methylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. -phenyl-N-substituierte Maleinimide oder Mischungen dieser Verbindungen auf

10

B.2) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-Teilen Polymerisat mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

Bevorzugte Pfropfpolymerisate B sind z.B. mit Styrol und/oder Acrylnitril und/oder (Meth-)Acrylsäurealkylestern gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol-Copolymerisate und Acrylatkautschuke; d.h. Copolymerisate der in der DE-OS 1 694 173 (= US-PS 3 564 077) beschriebenen Art; mit Acryl- oder Methacrylsäurealkylestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol und/oder Alkylstyrolen gepfropfte Polybutadiene, Butadien/Styrol- oder Butadien/Acrylnitril-Copolymerisate, Polyisobutene oder Polyisoprene, wie sie z.B. in der DE-OS 2 348 377 (= US-PS 3 919 353) beschrieben sind.

15

20

Besonders bevorzuge Pfropfpolymerisate B sind Pfropfpolymerisate, die durch Pfropfreaktion von

I. 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-%, bezogen auf Pfropfprodukt, mindestens eines (Meth-)Acrylsäureesters oder 10 bis 70, vorzugsweise 15 bis 50, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% eines Gemisches aus 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Acrylnitril oder (Meth-)Acrylsäureester und 50 bis 90, vorzugsweise 65 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, Styrol auf

25

30

II. 30 bis 90, vorzugsweise 50 bis 85, insbesondere 60 bis 80 Gew.-%, bezogen auf Pfropfprodukt, eines Butadien-Polymerisats mit mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf II, Butadienresten als Pfropfgrundlage.

5 erhältlich sind,

wobei vorzugsweise der Gelanteil der Pfropfgrundlage II mindestens 70 Gew.-% (in Toluol gemessen), der Pfropfgrad G 0,15 bis 0,55 und der mittlere Teilchendurchmesser d_{50} des Pfropfpolymerisats B 0,05 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 0,6 μm , betragen.

10

(Meth-)Acrylsäureester I sind Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure und einwertiger Alkohole mit 1 bis 18 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind Methacrylsäuremethylester, -ethylester und -propylester.

15

Die Pfropfgrundlage II kann neben Butadienresten bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf II, Reste anderer ethylenisch ungesättigter Monomere, wie Styrol, Acrylnitril, Ester der Acryl- oder Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atomen in der Alkoholkomponente (wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), Vinylester und/oder Vinylether enthalten. Die bevorzugte Pfropfgrundlage II besteht aus reinem

20

Polybutadien.

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch Polymerisation der

25

Pfropfmonomeren in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden.

Der Pfropfgrad G bezeichnet das Gewichtsverhältnis von aufgepfropften Pfropfmonomeren zur Pfropfgrundlage und ist dimensionslos.

30

Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugmessungen

(W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796) bestimmt werden.

Besonders bevorzugte Pfropfpolymerisate B sind z.B. auch Pfropfpolymerisate aus

5

(a) 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf B, Acrylatkautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -20°C als Pfropfgrundlage und

10

(b) 10 bis 80 Gew.-%, bezogen auf B, mindestens eines polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren, dessen bzw. deren in Abwesenheit von a) entstandenen Homo- bzw. Copolymerisate eine Glasübergangstemperatur über 25°C hätten, als Pfropfmonomere.

15

Die Acrylatkautschuke (a) der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf (a), anderer polymerisierbarer, ethylenisch ungesättigter Monomere. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁-C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester sowie Mischungen dieser Monomeren.

20

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

25

30

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomeren Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Trivinylcyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole.

5

Die Menge der vernetzenden Monomeren beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Pffropfgrundlage (a).

10

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pffropfgrundlage (a) zu beschränken.

15

Bevorzugte „andere“ polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pffropfgrundlage (a) dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkyl-ether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pffropfgrundlage (a) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

20

Weitere geeignete Pffropfgrundlagen sind Silikonkautschuke mit pffropfaktiven Stellen, wie sie in den Offenlegungsschriften DE 37 04 657, DE 37 04 655, DE 36 31 540 und DE 36 31 539 beschrieben werden.

25

Der Gelgehalt der Pffropfgrundlage (a) wird bei 25°C in Dimethylformamid bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

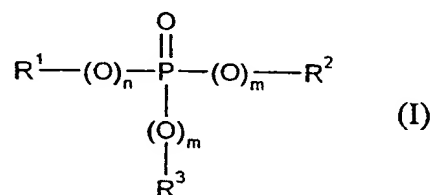
30

Die für die bevorzugte Ausführungsform der gemeinsamen Fällung mit dem Tetrafluorethylenpolymerisat D zu verwendenden wäßrigen Dispersionen von Pffropfpolymerisat B besitzen im allgemeinen Feststoffgehalte von 25 bis 60, vorzugsweise von 30 bis 45 Gew.-%.

Komponente C

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen enthalten als Flammenschutzmittel eine Mischung aus einer Monophosphorverbindung C.1 und einer Phosphorverbindung C.2.

5 Komponente C.1 stellt eine Phosphorverbindung gemäß Formel (I) dar.



In der Formel bedeuten

10

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, vorzugsweise Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl,

15

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1.

20

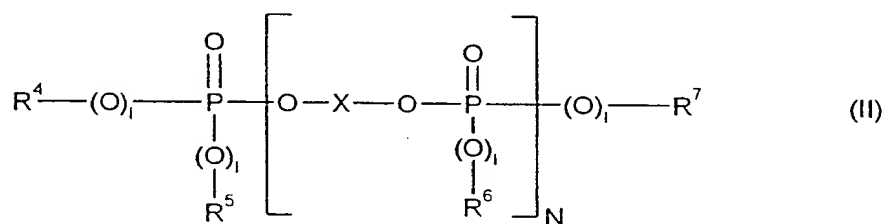
Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente C.1 sind generell bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301ff, 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177). Bevorzugte Substituenten R^1 bis R^3 umfassen Methyl, Butyl, Octyl, Phenyl, Kresyl, Cumyl und Naphthyl. Besonders bevorzugt sind Methyl, Ethyl, Butyl, gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Phenyl.

25

Bevorzugte Phosphorverbindungen C.1 (Formel (I)) umfassen beispielsweise Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat,

Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid und Trikresylphosphinoxid.

Komponente C.2 stellt eine Phosphorverbindung der Formel (II) dar.



In der Formel bedeuten R^4 , R^5 , R^6 , R^7 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl, bevorzugt sind Phenyl, Naphthyl, Benzyl. Die aromatischen Gruppen R^4 , R^5 , R^6 und R^7 können ihrerseits mit Alkylgruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl.

X in der Formel (II) bedeutet einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich von Diphenolen ab wie z.B. Bisphenol A, Resorcin, Hydrochinon oder den in obengenannter Formel (III) beschriebenen Diphenolen.

l in der Formel (II) kann unabhängig voneinander 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist l gleich 1.

N kann Werte zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2, einnehmen. Als erfindungsgemäße Komponente C.2 können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden. In diesem Fall hat N einen Durchschnittswert zwischen 1 und 5, vorzugsweise zwischen 1 und 2.

Die erfindungsgemäßen Polymischungen enthalten als Flammenschutzmittel eine Mischung aus C.1 und C.2. Die Mengenverhältnisse von C.1 und C.2 sind dabei so zu wählen, daß eine synergistische Wirkung erzielt wird. Die Mischung besteht im allge-

meinen aus 10 bis 90 Gew.-% C.1 und 90 bis 10 Gew.-% C.2 (jeweils bezogen auf C). Besonders günstige Eigenschaftsbedingungen ergeben sich im Vorzugsbereich von 12 bis 50, insbesondere 14 bis 40, ganz besonders bevorzugt 15 bis 40 Gew.-% C.1 und 88 bis 50, insbesondere 86 bis 60, ganz besonders bevorzugt 85 bis 60 Gew.-% C.2.

Komponente D

Die fluorierten Polyolefine D sind hochmolekular und besitzen Glasübergangstemperaturen von über -30°C , in der Regel von über 100°C , Fluorgehalte, vorzugsweise von 65 bis 76, insbesondere von 70 bis 76 Gew.-%, mittlere Teilchendurchmesser d_{50} von 0,05 bis 1000, vorzugsweise 0,08 bis 20 μm . Im allgemeinen haben die fluorierten Polyolefine D eine Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 . Bevorzugte fluorierte Polyolefine D sind Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Tetrafluorethylen/Hexafluorpropylen- und Ethylen/Tetrafluorethylen-Copolymerisate. Die fluorierten Polyolefine sind bekannt (vgl. „Vinyl and Related Polymers“ von Schildknecht, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962, Seite 484-494; „Fluorpolymers“ von Wall, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, Band 13, 1970, Seite 623-654; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1970-1971, Band 47, No. 10 A, Oktober 1970, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 134 und 774; „Modern Plastics Encyclopedia“, 1975-1976, Oktober 1975, Band 52, Nr. 10 A, Mc Graw-Hill, Inc., New York, Seite 27, 28 und 472 und US-PS 3 671 487, 3 723 373 und 3 838 092).

Sie können nach bekannten Verfahren hergestellt werden, so beispielsweise durch Polymerisation von Tetrafluorethylen in wäßrigem Medium mit einem freie Radikale bildenden Katalysator, beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat bei Drucken von 7 bis 71 kg/cm^2 und bei Temperaturen von 0 bis 200°C , vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C . (Nähere Einzelheiten s. z.B. US-Patent 2 393 967). Je nach Einsatzform kann die Dichte dieser Materialien zwischen 1,2 und 2,3 g/cm^3 , die mittlere Teilchengröße zwischen 0,05 und 1000 μm liegen.

Erfindungsgemäß bevorzugte fluorierte Polyolefine D sind Tetrafluorethylenpolymerisate und haben mittlere Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, vorzugsweise 0,08 bis 10 µm, und eine Dichte von 1,2 bis 1,9 g/cm³ und werden vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der Tetrafluorethylenpolymerisate D mit
5 Emulsionen der Pffropfpolymerisate B eingesetzt.

Zur Herstellung einer koagulierten Mischung aus B und D wird zuerst eine wäßrige Emulsion (Latex) eines Pffropfpolymerisates B mit mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,05 bis 2 µm, insbesondere 0,1 bis 0,6 µm, mit einer feinteiligen Emulsion eines
10 Tetrafluorethylenpolymerisates D in Wasser mit mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 20 µm, insbesondere von 0,08 bis 10 µm, vermischt; geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen besitzen üblicherweise Feststoffgehalte von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 60 Gew.-%. Die Emulsionen der Pffropfpolymerisate B) besitzen Feststoffgehalte von 25 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis
15 45 Gew.-%.

Die Mengenangabe bei der Beschreibung der Komponente B schließt den Anteil des Pffropfpolymerisats für die koagulierte Mischung aus Pffropfpolymerisat und fluorierten Polyolefinen mit ein.

20 In der Emulsionsmischung liegt das Gewichtsverhältnis Pffropfpolymerisat B zum Tetrafluorethylenpolymerisat D bei 95:5 bis 60:40. Anschließend wird die Emulsionsmischung in bekannter Weise koaguliert, beispielsweise durch Sprühtrocknen, Gefriertrocknung oder Koagulation mittels Zusatz von anorganischen oder organischen
25 Salzen, Säuren, Basen oder organischen, mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie Alkoholen, Ketonen, vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 150°C, insbesondere von 50 bis 100°C. Falls erforderlich, kann bei 50 bis 200°C, bevorzugt 70 bis 100°C, getrocknet werden.

30 Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsionen sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Firma DuPont als Teflon[®] 30 N angeboten.

Geeignete, in Pulverform einsetzbare fluorierte Polyolefine D sind Tetrafluorethylenpolymerisate mit mittleren Teilchendurchmesser von 100 bis 1000 μm und Dichten von 2,0 g/cm^3 bis 2,3 g/cm^3 . Geeignete Tetrafluorethylenpolymerisat-Pulver sind handelsübliche Produkte und werden beispielsweise von der Fa. DuPont unter dem Handelsnamen Teflon® angeboten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können übliche Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Füll- und Verstärkungsstoffe sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die gefüllten bzw. verstärkten Formmassen können bis zu 60, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gefüllte bzw. verstärkte Formmasse, Füll- und/oder Verstärkungsstoffe enthalten. Bevorzugte Verstärkungsstoffe sind Glasfasern. Bevorzugte Füllstoffe, die auch verstärkend wirken können, sind Glaskugeln, Glimmer, Silikate, Quarz, Talkum, Titandioxid, Wollastonit.

Die erfindungsgemäßen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis D und gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen wie Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermittel sowie Antistatika, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Formmassen, bestehend aus den Komponenten A bis D sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffen, Pigmenten, Gleit- und Entformungsmitteln, Füll- und Verstärkungsstoffen, Nukleiermitteln sowie Antistatika, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Komponenten A bis D sowie gegebenenfalls Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Fließmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel und/oder Antistatika nach erfolgter Vermischung bei Temperaturen von 200 bis 330°C in gebräuchlichen Aggregaten schmelzcompoundiert

oder schmelzextrudiert, wobei die Komponente D vorzugsweise in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente B eingesetzt wird.

5 Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

10 Die Formmassen der vorliegenden Erfindung können zur Herstellung von Formkörpern jeder Art verwendet werden. Insbesondere können Formkörper durch Spritzguß hergestellt werden. Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte, wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer, für Büromaschinen, wie Monitore oder Drucker oder Abdeckplatten für den Bausektor und Teile für den Kfz-Sektor. Sie werden außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik eingesetzt, weil sie sehr gute elektrische Eigenschaften haben.

15 Besonders geeignet sind die Formmassen zur Herstellung von dünnwandigen Formteilen (z.B. Datentechnik-Gehäuseteile), wo besonders hohe Ansprüche an Kerbschlagzähigkeit, Fließnahtfestigkeit und Flammwidrigkeit der eingesetzten Kunststoffe gestellt werden.

20 Eine weitere Form der Verarbeitung ist die Herstellung von Formkörpern durch Blasformen oder durch Tiefziehen aus vorher hergestellten Platten oder Folien.

Beispiele

Komponente A.1

5 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,26 bis 1,28 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A.2

10 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,195 bis 1,205 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A.3

15 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,305 bis 1,315 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente A.4

20 Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,235 bis 1,245 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

Komponente B

25 Pfropfpolymerisat von 40 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis 73:27 auf 60 Gew.-Teile teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuk (mittlerer Teilchendurchmesser $d_{50} = 0,3 \mu\text{m}$), hergestellt durch Emulsionspolymerisation.

Komponente C

30

C.1) Triphenylphosphat (Disflamoll® TP der Firma Bayer AG)

C.2) m-Phenylen-bis(di-phenyl-phosphat) (Fyroflex RDP der Firma Akzo)

Komponente D

- 5 Tetrafluorethylenpolymerisat (Teflon® der Firma DuPont) als koagulierte Mischung aus einer Pfropfpolymerisat-Emulsion B in Wasser und einer Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion in Wasser. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat B) zum Tetrafluorethylenpolymerisat D in der Mischung ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der
10 mittlere Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die SAN-Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,3 µm.

Herstellung der koagulierten Mischung

- 15 Die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon® 30 N der Fa. DuPont) wird mit der Emulsion des Pfropfpolymerisats B vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wäßrigen Lösung von MgSO₄ (Bittersalz) und Essigsäure bei
20 pH 4 bis 5 koaguliert, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet. Dieses Pulver kann dann mit den weiteren Komponenten in den beschriebenen Aggregaten compoundiert werden.

25 Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen

Das Mischen der Komponenten A bis D erfolgt auf einem 3-I-Innenkneteter. Die Massetemperatur ist 220-240°C.

- 30 Von den Formmassen werden auf einer Spritzgußmaschine Stäbe der Abmessung 80 x 10 x 4 mm³ (Verarbeitungstemperatur 260°C) hergestellt, an denen sowohl die

Messung der Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur (nach Methode ISO 180 1A) als auch die Wärmeformbeständigkeit nach Vicat B gemäß DIN 53 460 erfolgt.

5 Zur Ermittlung der Fließnahtfestigkeit $a_n F$ wird die Schlagzähigkeit nach DIN 53 453 an der Bindenaht von beidseitig ausgespritzten Prüfkörpern (Verarbeitungstemperatur: 260°C) der Dimension 170 x 10 x 4 mm gemessen.

10 Das Brandverhalten der Proben wurde nach UL-Subj. 94 V an Stäben der Abmessung 127 x 12,7 x 1,6 mm gemessen, hergestellt auf einer Spritzgußmaschine bei 260°C.

Der UL 94 V-Test wird wie folgt durchgeführt:

15 Substanzproben werden zu Stäben der Abmessungen 127 x 12,7 x 1,6 mm geformt. Die Stäbe werden vertikal so montiert, daß die Unterseite des Probekörpers sich 305 mm über einen Streifen Verbandstoff befindet. Jeder Probestab wird einzeln mittels zweier aufeinanderfolgender Zündvorgänge von 10 s Dauer entzündet, die Brenneigenschaften nach jedem Zündvorgang werden beobachtet und danach die Probe bewertet. Zum Entzünden der Probe wird ein Bunsenbrenner mit einer 10 mm (3,8 inch) hohen blauen Flamme von Erdgas mit einer Wärmeeinheit von 20 3,73 x 10⁴ kJ/m³ (1000 BUT per cubic foot) benutzt.

25 Die UL 94 V-O-Klassifizierung umfaßt die nachstehend beschriebenen Eigenschaften von Materialien, die gemäß der UL 94 V-Vorschrift geprüft werden. Die Formmassen in dieser Klasse enthalten keine Proben, die länger als 10 s nach jeder Einwirkung der Testflamme brennen; sie zeigen keine Gesamtflamzeit von mehr als 50 s bei der zweimaligen Flammeinwirkung auf jeden Probesatz; sie enthalten keine Proben, die vollständig bis hinauf zu der am oberen Ende der Probe befestigten Halteklammer abbrennen; sie weisen keine Proben auf, die unterhalb der Probe angeordnete Watte durch brennende Tropfen oder Teilchen entzünden; sie enthalten auch keine Proben, 30 die länger als 30 s nach Entfernen der Testflamme glimmen.

5

Andere UL 94-Klassifizierungen bezeichnen Proben, die weniger flammwidrig oder weniger selbstverlöschend sind, weil sie flammende Tropfen oder Teilchen abgeben. Diese Klassifizierungen werden mit UL 94 V-1 und V-2 bezeichnet. N.B. heißt „nicht bestanden“ und ist die Klassifizierung von Proben, die eine Nachbrennzeit von ≥ 30 s aufweisen.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften der erfindungsgemäßen Formmassen ist in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 gegeben:

Tabelle 1Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	A.1	A.2	A.3	SAN	B	C.1	C.2	D	ak [KJ/m ²]	a _n F [KJ/m ²]	Vicat B 120 [°C]	UL 94 V bei 1,6 mm
1	55,0	38,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	56,7	80,9	135	V-0
2 (Vgl)	55,0	35,0	---	3,0	4,5	0,50	1,50	0,5	54,4	17,5	135	V-0
3 (Vgl)	55,0	33,0	---	5,0	4,5	0,50	1,50	0,5	50,5	11,4	133	V-1
4	93,0	---	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	65,0	93,1	136	V-0
5	---	---	93,0	---	4,5	0,50	1,50	0,5	66,0	87,8	136	V-0
6	65,0	28,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	57,0	83,7	135	V-0
7	45,0	48,0	---	---	4,5	0,50	1,50	0,5	52,0	78,3	133	V-0
8	84,5	10,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	65,0	92,1	137	V-0
9	74,5	20,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	63,0	92,6	137	V-0
10	64,5	30,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	61,0	93,1	137	V-0
11	54,5	40,0	---	---	3,6	0,37	1,13	0,4	58,0	85,3	136	V-0

Tabelle 2:Zusammensetzung und Eigenschaften der Formmassen

Beispiel	A.1	A.2	A.4	B	C.1	C.2	D	ak [KJ/m ²]	Vicat B 120 [°C]	UL 94 V bei 1,6 mm
12	---	---	93,0	4,7	0,50	1,50	0,3	57,0	133	V-0
13	---	---	92,0	4,7	0,75	2,25	0,3	55,0	128	V-0
14	---	---	91,0	4,7	1,00	3,00	0,3	49,0	124	V-0
15	---	---	90,0	4,7	1,25	3,75	0,3	46,0	121	V-0
16 (Vgl)	---	---	89,0	4,7	1,50	4,50	0,3	40,0	115	V-0
17 (Vgl)	---	---	93,0	4,7	2,00	---	0,3	59,0	132	n.b.
18 (Vgl)	---	---	92,0	4,7	3,00	---	0,3	58,0	128	n.b.
19 (Vgl)	---	---	91,0	4,7	4,00	---	0,3	54,0	123	V-2
20 (Vgl)	---	---	90,0	4,7	5,00	---	0,3	50,0	118	V-2
21 (Vgl)	---	---	89,0	4,7	6,00	---	0,3	48,0	114	V-1

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeigen eine sehr vorteilhafte Eigenschaftskombination aus hoher Wärmeformbeständigkeit, guten mechanischen Eigenschaften wie Kerbschlagzähigkeit und Fließnahtfestigkeit und einer exzellenten Flammwidrigkeit (V-0 bei 1,6 mm gemäß UL-94 V).

5

Ein Zusatz von Styrolcopolymeren führt zu einem geringen Abfall der Wärmeformbeständigkeit und Kerbschlagzähigkeit und einem drastischen Abfall der Fließnahtfestigkeit.

10

Eine Erhöhung der Flammschutzmittelmenge zeigt sich in einem starken Rückgang der Wärmeformbeständigkeit.

Wird ein Monophosphat alleine, d.h. ohne Oligophosphat eingesetzt, erreicht der Flammschutz nicht das hohe Niveau wie bei den erfindungsgemäßen Beispielen.

15

Patentansprüche

1. Flammwidrige, thermoplastische Formmassen enthaltend

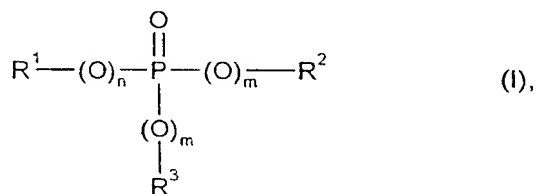
5 A) 70 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats,

B) 0,5 bis 20 Gew.-Teile eines Pfropfpolymerisats,

C) 0,5 bis 5 Gew.-Teile einer Mischung aus

10

C.1) 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf C, einer Monophosphorverbindung der Formel (I)



15

worin

R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_{20} -Aryl
oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

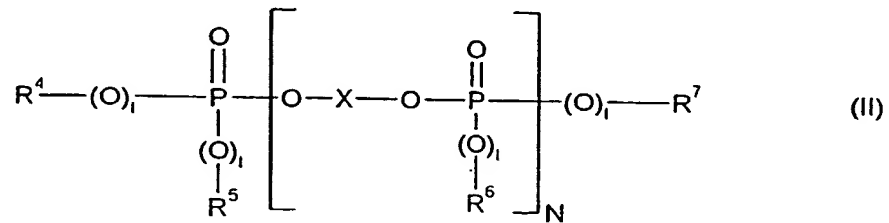
20

m 0 oder 1 und

n 0 oder 1 bedeuten und

25

C.2) 90 bis 10 Gew.-%, bezogen auf C, einer Phosphorverbindung der Formel (II)



worin

5 $\text{R}^4, \text{R}^5, \text{R}^6, \text{R}^7$ unabhängig voneinander C_1 - C_8 -Alkyl, C_5 - C_6 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl oder C_7 - C_{12} -Aralkyl,

l unabhängig voneinander 0 oder 1,

10 N 1 bis 5 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen bedeuten und

15 D) 0,05 bis 5 Gew.-Teile eines fluorierten Polyolefins mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 0,05 bis 1000 μm , einer Dichte von 1,2 bis 2,3 g/cm^3 und einem Fluorgehalt von 65 bis 76 Gew.-%.

20 2. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend 75 bis 98 Gew.-Teile eines aromatischen Polycarbonats A.

3. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend Pfropfpolymerisate B hergestellt durch Copolymerisation von

25 5 bis 95 Gew.-Teilen einer Mischung aus

50 bis 95 Gew.-Teilen Styrol, α -Methylstyrol, alkylkernsubstituiertem Styrol, C_1 - C_8 -Alkylmethacrylat, C_1 - C_8 -Alkylacrylat oder Mischungen dieser Verbindungen und

5 bis 50 Gew.-Teilen Acrylnitril, Methacrylnitril, C₁-C₈-Alkylmethacrylat, C₁-C₈-Alkylacrylat, Maleinsäureanhydrid, C₁-C₄-alkyl- bzw. phenyl-N-substituiertem Maleinimid oder Mischungen dieser Verbindungen auf

5

5 bis 95 Gew.-Teile Kautschuk mit einer Glasübergangstemperatur unter -10°C.

10

4. Formmassen gemäß Anspruch 3, enthaltend als Kautschuke Dienkautschuke, Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke.

15

5. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltende Komponente C in einer synergistisch wirkenden Menge aus einer Monophosphorverbindung C.1 und einer oligomeren Phosphorverbindung C.2.

20

6. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente C eine Mischung aus 12 bis 50 Gew.-% C.1 und 50 bis 88 Gew.-% C.2.

25

7. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente C.1 Triphenylphosphat.

8. Formmassen gemäß Anspruch 1, enthaltend als Komponente C.2 ein oligomeres Phosphat, bei dem R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ Phenylgruppen und X eine Phenylengruppe darstellt.

9. Formmassen gemäß Anspruch 8, wobei X eine Bisphenylisopropylidengruppe darstellt.

30

10. Formmassen gemäß Anspruch 1, wobei Komponente D in Form einer koagulierten Mischung mit der Komponente B eingesetzt wird.

11. Flammwidrige thermoplastische Formmasse gemäß Anspruch 1 enthaltend Zusatzstoffe ausgewählt aus der Gruppe der Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Gleit- und Entformungsmittel, Füll- und Verstärkungsmittel, Nukleiermittel und Antistatika.

5

12. Verwendung der Formmassen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern.

INTERNATION SEARCH REPORT

Inte Application No

PCT/EP 98/02730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08K5/49 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1 March 1995 cited in the application see claims 1-3,5,6,9,10 ---	1-3,5-8, 11,12
A	EP 0 363 608 A (GENERAL ELECTRIC) 18 April 1990 cited in the application see page 2, line 33 - line 34; claims 1,12,13 ---	1,8
X	EP 0 731 140 A (CHEIL) 11 September 1996 cited in the application see claim 1; example 1 ---	1,2,5,7
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27 April 1994 see page 6, line 40 - line 55 X see page 7, line 5 - line 7 see claims 1,7,8 ---	1,2,5,7 1,5
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 1998

Date of mailing of the international search report

05/10/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engel, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/02730

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 195 47 013 A (CHEIL) 20 February 1997 cited in the application	1,2,5,7
X	see page 4, line 33 - line 37 -----	1,5,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Publication No

PCT/EP 98/02730

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A JP 7082466 A US 5672645 A	02-03-1995 28-03-1995 30-09-1997
EP 363608	A	18-04-1990	NL 8802346 A AU 630629 B AU 4334989 A DE 68912700 D DE 68912700 T ES 2061834 T JP 2115262 A WO 9003417 A US 5204394 A	17-04-1990 05-11-1992 18-04-1990 10-03-1994 25-08-1994 16-12-1994 27-04-1990 05-04-1990 20-04-1993
EP 731140	A	11-09-1996	JP 2756426 B JP 8253666 A	25-05-1998 01-10-1996
EP 594021	A	27-04-1994	DE 4235642 A DE 59307987 D ES 2111118 T JP 6192553 A	28-04-1994 19-02-1998 01-03-1998 12-07-1994
DE 19547013	A	20-02-1997	GB 2304344 A,B US 5674924 A	19-03-1997 07-10-1997

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/49 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3,5,6,9,10 ---	1-3,5-8, 11,12
A	EP 0 363 608 A (GENERAL ELECTRIC) 18. April 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 33 - Zeile 34; Ansprüche 1,12,13 ---	1,8
X	EP 0 731 140 A (CHEIL) 11. September 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1,2,5,7
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27. April 1994 siehe Seite 6, Zeile 40 - Zeile 55 ---	1,2,5,7
X	siehe Seite 7, Zeile 5 - Zeile 7 siehe Ansprüche 1,7,8 ---	1,5
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/10/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 47 013 A (CHEIL) 20. Februar 1997	1,2,5,7
X	in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 33 - Zeile 37 -----	1,5,7

INTERNATIONALER RECHTSBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Patentnummer

PCT/EP 98/02730

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 640655 A	01-03-1995	DE 4328656 A	02-03-1995
		JP 7082466 A	28-03-1995
		US 5672645 A	30-09-1997
EP 363608 A	18-04-1990	NL 8802346 A	17-04-1990
		AU 630629 B	05-11-1992
		AU 4334989 A	18-04-1990
		DE 68912700 D	10-03-1994
		DE 68912700 T	25-08-1994
		ES 2061834 T	16-12-1994
		JP 2115262 A	27-04-1990
		WO 9003417 A	05-04-1990
		US 5204394 A	20-04-1993
EP 731140 A	11-09-1996	JP 2756426 B	25-05-1998
		JP 8253666 A	01-10-1996
EP 594021 A	27-04-1994	DE 4235642 A	28-04-1994
		DE 59307987 D	19-02-1998
		ES 2111118 T	01-03-1998
		JP 6192553 A	12-07-1994
DE 19547013 A	20-02-1997	GB 2304344 A,B	19-03-1997
		US 5674924 A	07-10-1997



VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 32 379-PC KM	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 98/ 02730	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/05/1998	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 23/05/1997
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nichtrecherchierbar erwiesen (siehe Feld I).
2. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).
3. ☐ In der internationalen Anmeldung ist ein Protokoll einer Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz offenbart; die internationale Recherche wurde auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt.
 - ☐ das zusammen mit der internationalen Anmeldung eingereicht wurde.
 - ☐ das vom Anmelder getrennt von der internationalen Anmeldung vorgelegt wurde,
 - ☐ dem jedoch keine Erklärung beigelegt war, daß der Inhalt des Protokolls nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der eingereichten Fassung hinausgeht.
 - ☐ das von der Internationalen Recherchenbehörde in die ordnungsgemäße Form übertragen wurde.
4. Hinsichtlich der **Bezeichnung der Erfindung**
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt.
5. Hinsichtlich der **Zusammenfassung**
 - ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 - ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der Feld III angegebenen Fassung von dieser Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Internationalen Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:
Abb. Nr. _____
 - ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen
 - ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
 - ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

☐ keine der Abb.

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08K5/49 C08L69/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 640 655 A (BAYER) 1. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3,5,6,9,10 ---	1-3,5-8, 11,12
A	EP 0 363 608 A (GENERAL ELECTRIC) 18. April 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 33 - Zeile 34; Ansprüche 1,12,13 ---	1,8
X	EP 0 731 140 A (CHEIL) 11. September 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1,2,5,7
A	EP 0 594 021 A (BAYER) 27. April 1994 siehe Seite 6, Zeile 40 - Zeile 55 X siehe Seite 7, Zeile 5 - Zeile 7 siehe Ansprüche 1,7,8 ---	1,2,5,7 1,5
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. September 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/10/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engel, S

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 195 47 013 A (CHEIL) 20. Februar 1997	1,2,5,7
X	in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Zeile 33 - Zeile 37 -----	1,5,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/02730

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 640655	A	01-03-1995	DE 4328656 A JP 7082466 A US 5672645 A	02-03-1995 28-03-1995 30-09-1997
EP 363608	A	18-04-1990	NL 8802346 A AU 630629 B AU 4334989 A DE 68912700 D DE 68912700 T ES 2061834 T JP 2115262 A WO 9003417 A US 5204394 A	17-04-1990 05-11-1992 18-04-1990 10-03-1994 25-08-1994 16-12-1994 27-04-1990 05-04-1990 20-04-1993
EP 731140	A	11-09-1996	JP 2756426 B JP 8253666 A	25-05-1998 01-10-1996
EP 594021	A	27-04-1994	DE 4235642 A DE 59307987 D ES 2111118 T JP 6192553 A	28-04-1994 19-02-1998 01-03-1998 12-07-1994
DE 19547013	A	20-02-1997	GB 2304344 A,B US 5674924 A	19-03-1997 07-10-1997

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 13 JUL 1999

WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 32 379-PC KM	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP98/02730	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 11/05/1998	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 23/05/1997
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08K5/49		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 13/11/1998	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.07.99
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0 Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter Komenda, C Tel. Nr. (+49-89) 2399 8308 

I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-25 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-12 ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
☐ Ansprüche, Nr.:
☐ Zeichnungen, Blatt:

3. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1 - 12
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	
	Nein: Ansprüche	1 - 12
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1 - 12
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

Zu Paragraph V:

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 = EP-A-0 640 655 in der Anmeldung erwähnt

D2 = EP-A-0 363 608 in der Anmeldung erwähnt

D3 = EP-A-0 731 140 in der Anmeldung erwähnt

D4 = EP-A-0 594 021

D5 = DE-A-195 47 013 in der Anmeldung erwähnt

2. Neuheit und erfinderische Tätigkeit:

Dokument D1 beschreibt flammwidrige thermoplastische Formmassen auf Basis von

(A) aromatischem Polycarbonat

(B) eines Vinylcopolymerisates

(C) eines Pfropfpolymerisates

(D) einer Mischung aus

(D.1) einer Monophosphorverbindung der Formel (I)

(D.2) einer oligomeren Phosphorverbindung der Formel (II)

(E) eines fluorierten Polyolefin

in den beanspruchten Mengen

(siehe D1, Seite. 3, Zeile 32 bis Seite 4, Zeile 29; Seite 6, Z. 43 bis Seite 7, Z. 10; Seite 9, Z. 11-16, Z. 32-35, Z. 51-52; Seite 10, Z. 14-16, 38-39).

Die Druckschriften D2, D3, D4 und D5 offenbaren ebenfalls flammwidrige thermoplastische Mischungen, die Monophosphorverbindungen der Formel (I) und oligomere Phosphorverbindungen der Formel (II).

Daher ist der Gegenstand aller Ansprüche 1 bis 12 aus dem Stand der Technik bereits bekannt und erfüllt somit nicht die Erfordernisse der Artikel 33(2) und 33(3) PCT.

3. Gewerbliche Anwendbarkeit:

Der Gegenstand der Ansprüche 1 bis 12 ist gewerblich anwendbar.

Zu Paragraph VIII:

Anspruch 5 ist unklar, da die Menge der einzusetzenden Phosphorverbindungen als "in einer synergistisch wirkenden Menge" angegeben ist. Diese Mengenangabe stellt jedoch kein technisches Merkmal dar, sondern lediglich ein zu erreichendes Ergebnis.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference Le A 32 379-PC KM	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP98/02730	International filing date (<i>day/month/year</i>) 11 May 1998 (11.05.1998)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 23 May 1997 (23.05.1997)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08K 5/49		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 13 November 1998 (13.11.1998)	Date of completion of this report 09 July 1999 (09.07.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP98/02730

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-25, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-12, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 98/02730

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1 - 12	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1 - 12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following documents:

D1 = EP-A-0 640 655 mentioned in the application
D2 = EP-A-0 363 608 mentioned in the application
D3 = EP-A-0 731 140 mentioned in the application
D4 = EP-A-0 594 021
D5 = DE-A-195 47 013 mentioned in the application

2. Novelty and inventive step:

Document D1 describes flame-resistant thermoplastic moulding materials based on

(A) aromatic polycarbonate

(B) a vinyl copolymer

(C) a graft polymer

(D) a mixture consisting of

(D.1) a monophosphoric compound of formula (I)

(D.2) an oligomeric phosphorus compound of formula (II)

(E) a fluorinated polyolefin

in the claimed amounts

(see D1, page 3, line 32, to page 4, line 29; page 6, line 43, to page 7, line 10; page 9, lines 11 - 16, lines 32 - 35, lines 51 and 52; page 10, lines 14 - 16, 38 and 39).

.../...

(Continuation of V.2)

Documents D2, D3, D4 and D5 likewise disclose flame-resistant thermoplastic mixtures, the monophosphoric compounds of formula (I) and oligomeric phosphorus compounds of formula (II).

Consequently, the subjects of all of Claims 1 to 12 are already known from the prior art and therefore do not comply with the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

3. Industrial applicability:

The subjects of Claims 1 to 12 are industrially applicable.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 98/02730

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

Claim 5 is unclear, because the amount of the phosphorus compounds to be used is specified as "in a synergistically effective amount". However, this quantitative specification is not a technical feature but merely a result to be achieved.

